

PUB-NO: EP000173932A2

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 173932 A2

TITLE: Hair dyeing composition.

PUBN-DATE: March 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ROSE, DAVID DR	N/A
LIESKE, EDGAR	N/A
MAAK, NORBERT DR	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HENKEL KGAA	DE

APPL-NO: EP85110640

APPL-DATE: August 23, 1985

PRIORITY-DATA: DE03432214A ( September 1, 1984)

INT-CL (IPC): A61K007/13, C07C087/62 , C07C091/32

EUR-CL (EPC): A61K007/13 ; C07C087/58, C07C087/60 , C07C091/30

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> N-Benzyl-p-phenylenediamine and derivatives of the general formula <IMAGE> in which R<1> is hydrogen or an alkyl group with 1 to 4 C atoms, R<2> is hydrogen, chlorine or an alkyl group with 1 to 4 C atoms, R<3> is hydrogen or a hydroxyl group and R<4> and R<5> are, independently of one another, hydrogen or chlorine, or the salts thereof are suitable as oxidation dye precursors for hair dyes. The compounds produce, alone or together with known couplers and/or developers, brilliant hair colourings of high fastness - preferably in the range of blue, red and brown hues.

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **85110640.1**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **A 61 K 7/13**  
**C 07 C 87/62, C 07 C 91/32**

22 Anmeldetag: **23.08.85**

30 Priorität: **01.09.84 DE 3432214**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.03.86 Patentblatt 86/11**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

71 Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)**

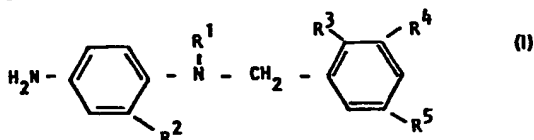
72 Erfinder: **Rosa, David, Dr.**  
**Holbeinweg 7**  
**D-4010 Hilden(DE)**

72 Erfinder: **Lieske, Edgar**  
**Hungrickenstrasse 40**  
**D-4000 Düsseldorf(DE)**

72 Erfinder: **Maak, Norbert, Dr.**  
**Im Jagdfeld 41a**  
**D-4040 Neuss(DE)**

54 **Haarfärbemittel.**

57 **N-Benzyl-p-phenylendiamin** und Derivate der  
 allgemeinen Formel



in der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Chlor bedeuten, oder deren Salze eignen sich als Oxidationshaarfarbstoffvorprodukte für Haarfärbemittel. Die Verbindungen ergeben allein oder zusammen mit bekannten Kupplern und/oder Entwicklerverbindungen brillante Haarfärbungen von hoher Echtheit – vornehmlich im Bereich blauer, roter und brauner Nuancen.

Patentanmeldung  
4000 Düsseldorf, den 25. Juni 1985  
Henkelstraße 67

**0173932**  
**HENKEL KGaA**  
ZR-FE/Patente  
Dr. JG/Sr

**P a t e n t a n m e l d u n g**

D 7087 EP

Haarfärbemittel

10

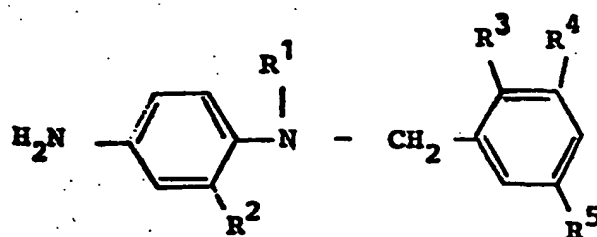
Gegenstand der Erfindung sind Haarfärbemittel auf der Basis von Oxidationsfarbstoffen. Solche Haarfärbemittel enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger. Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eingesetzt, die unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff Farbstoffe ausbilden. Als kosmetische Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte dienen Cremes, Emulsionen, Gele, Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind.

Für das Färben von Haaren spielen die sogenannten Oxidationsfarben, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften eine bevorzugte Rolle. Als Entwicklersubstanzen werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren in Para- oder Orthoposition befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, ferner Diaminopyridinderivate, hetero-cyclische Hydrazonderivate, 4-Aminopyrazolonderivate und Tetraaminopyrimidine eingesetzt. Als sogenannte Kupplersubstanzen werden m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcinderivate und Pyrazolone verwendet.

Gute Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte müssen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf menschlichem Haar besitzen ohne die Kopfhaut zu stark anzufärben und sie sollen vor allem in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein.

P-Phenylendiamin und viele Derivate dieser Verbindung sind zwar als Oxidationsfarbstoffvorprodukte seit langem bekannt. Es ist aber auch bekannt, daß viele dieser Verbindungen toxikologisch und dermatologisch bedenklich sind, da sie mutagene und/oder allergisierende Eigenschaften aufweisen. Es besteht daher ein hohes technisches Interesse an Oxidationsfarbstoffvorprodukten, die einerseits intensive Farben mit hohen Echtheitseigenschaften ausbilden, andererseits aber in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht sicher sind.

Es wurde nun gefunden, daß Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, die als Oxidationsfarbstoffvorprodukte N-Benzyl-p-phenylendiamin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel



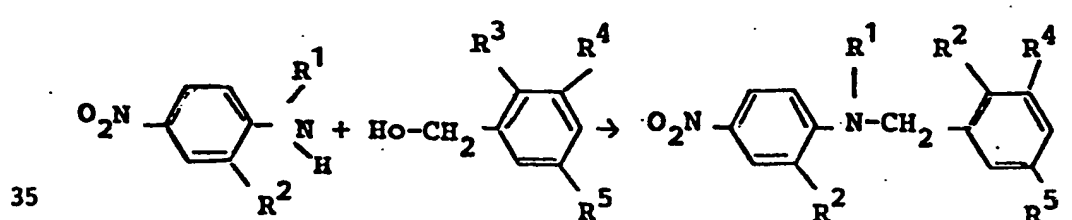
In der R<sup>1</sup> Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen, R<sup>2</sup> Wasserstoff, Chlor- oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen, R<sup>3</sup> Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Chlor bedeuten oder deren Salze und die in Oxidationsfärbemitteln üblichen Kuppler- und/oder Entwicklersubstanzen enthalten, die gestellten Anforderungen in

5 hohem Maße erfüllen und vor allem in bezug auf die toxikologischen und dermatologischen Eigenschaften unbedenklich und sicher sind. Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel liefern besonders intensive und brillante Haarfärbungen von hoher Licht- und Wärmeechtheit, vornehmlich im Bereich der blauen, roten und braunen Nuancen.

10 Besonders intensive und stabile Farbtönen werden erhalten, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenyldiamine der Formel I die Substituenten in den Kombinationen E1, E2, E3, E4 oder E5 enthalten.

15 E 1:  $R^1 = H$      $R^2 = H$      $R^3 = H$      $R^4 = H$      $R^5 = H$   
 E 2:  $R^1 = CH_3$      $R^2 = H$      $R^3 = H$      $R^4 = H$      $R^5 = H$   
 E 3:  $R^1 = H$      $R^2 = Cl$      $R^3 = H$      $R^4 = H$      $R^5 = H$   
 E 4:  $R^1 = H$      $R^2 = H$      $R^3 = OH$      $R^4 = Cl$      $R^5 = Cl$   
 20 E 5:  $R^1 = H$      $R^2 = CH_3$      $R^3 = OH$      $R^4 = H$      $R^5 = H$

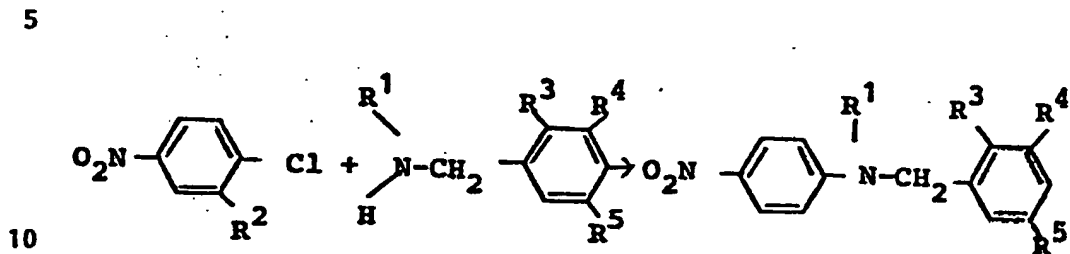
Das erfindungsgemäß als Oxidationshaarfärbstoffvorprodukt zu verwendende N-Benzyl-p-phenyldiamin (E1) ist eine literaturbekannte Verbindung (vgl. Annalen der Chemie, 263, 302). Die übrigen der allgemeinen Formel I entsprechenden Verbindungen sind  
 25 nach literaturbekannten Syntheseverfahren zugänglich. Allgemein kann man, wenn  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Halogen oder eine Hydroxylgruppe bedeuten, ein entsprechend substituiertes p-Nitroanilin mit einem entsprechend substituiertem Benzylalkohol nach dem allgemeinen  
 30 Reaktionsschema



oder, wenn  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff oder Alkylgruppen sind, ein entsprechend substituiertes p-Chlor-nitrobenzol mit einem

...

entsprechend substituierten Benzylamin nach dem allgemeinen Reaktionsschema



zum N-Benzyl-p-Nitroanilin umsetzen und dieses katalytisch zum N-Benzyl-p-phenylendiamin hydrieren. Die Herstellung der in der Literatur nicht bekannten Derivate E 2 - E 5 wird in den Beispielen näher beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenylendiamine der allgemeinen Formel I sind Entwicklersubstanzen, d.h. sie vermögen unter Einwirkung von Oxidationsmitteln Farbstoffe auszubilden. In Gegenwart von Kupplersubstanzen werden jedoch besonders brillante und intensive Farben gebildet. Als Kupplersubstanzen eignen sich vor allem die m-Phenylendiamine, m-Aminophenole, Resorcine, Naphthol-1, 1,5- und 2,7-Dihydroxynaphthalin, Hydroxy- und Aminopyridine und Aminopyrazolone. Zur Modifikation der Farbnuance sind jedoch nicht nur die typischen, literaturbekannten Kupplerverbindungen geeignet, die selbst (ohne Entwickler) keine brauchbaren Färbungen anzubilden vermögen, sondern auch typische Entwicklersubstanzen, die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenylendiaminen zu neuen Nuancen kuppeln. Solche zur Modifikation der Haaranfärbung geeignete Verbindungen sind vor allem aromatische Amine, die in Ortho- oder Paraposition eine zweite, substituierte oder freie Aminogruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Phenoethergruppe oder eine Thiophenoethergruppe tragen, Diaminopyridine, 4-Aminopyrazolone sowie 2.4.5.6.-Tetraaminopyrimidin und deren Derivate. Auch direktziehende Farbstoffe, z.B.

Nitrophenylendiaminderivate, Anthrachinonfarbstoffe oder Indophenole können zur Herstellung natürlicher Haarfarbnuancen mit den Oxidationsfarbstoffvorprodukten kombiniert und in die  
5 erfindungsgemäßen Haarfärbemittel eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln werden die Entwicklerverbindungen und die Kupplerverbindungen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare  
10 Einsatz als zweckmäßig erweist, so ist es jedoch nicht nachteilig, wenn einzelne Oxidationsfarbstoffvorprodukte im Überschuß zum Einsatz gelangen. Es ist auch nicht erforderlich, daß die N-Benzyl-p-Phenylendiamine oder die sonst vorhandenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte einheitliche Verbindungen sind. Vielmehr können  
15 auch Gemische dieser Verbindungen zum Einsatz gelangen.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn neben der  
20 Färbung ein Aufhelleffekt am Haar gewünscht wird. Als Oxidationsmittel kommen insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat sowie Gemische aus derartigen Wasserstoffperoxidanlagerungsprodukten mit Kaliumperoxiddisulfat in Betracht.

25

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel werden die Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einen geeigneten kosmetischen Träger eingearbeitet. Solche Träger sind zum Beispiel Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige, schäumende Lösungen,  
30 zum Beispiel Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Übliche Bestandteile solcher kosmetischer Zubereitungen sind zum Beispiel Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, zum Beispiel Fettalkoholsulfate, Alkansulfonate, ~~α~~-Ole-  
35 finsulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, Fettsäuren und Alkylphenole,

. . .

Sorbitanfettsäureester und Fettsäurepartialglyceride, Fettsäure-  
alkanolamide sowie Verdickungsmittel wie z.B. Methyl- oder  
Hydroxyethylcellulose, Stärke, Fettalkohole, Paraffinöle, Fettsäu-  
5 ren, ferner Parfümöle und haarpflegende Zusätze, wie z.B. was-  
serlösliche kationische Polymere, Proteinderivate, Pantothensäure  
und Cholesterin. Die Bestandteile der kosmetischen Träger werden  
zur Herstellung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in für diese  
Zwecke üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in  
10 Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in  
Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemit-  
tels eingesetzt. Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte werden in  
Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% des  
gesamten Färbemittels in den Träger eingemischt. Die erfindungs-  
15 gemäß zu verwendenden N-Benzyl-p-phenylendiamine können in  
einer Menge von 0,05 bis 10 Millimol pro 100 g eingesetzt werden.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel kann,  
unabhängig von der Art der kosmetischen Zubereitung, z.B. als  
20 Creme, Gel oder Shampoo, im schwach sauren, neutralen oder  
alkalischen Milieu erfolgen. Bevorzugt ist die Anwendung der  
Haarfärbemittel in einem pH-Bereich von 8 - 10. Die  
Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15°C  
und 40°C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 30 Minuten  
25 wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden  
Haar entfernt. Danach wird das Haar mit einem milden Shampoo  
nachgewaschen und getrocknet. Das Nachwaschen mit einem  
Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein  
Färbeshampoo, verwendet wurde.

30 Die mit den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln erzielbaren Fär-  
bungen haben eine hohe Brillanz sowie überlegene Wärme-, Licht-,  
Wasch- und Reibechtheitseigenschaften. Die nachfolgenden Beispiele  
sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern, ohne ihn jedoch  
35 hierauf zu beschränken.

...



## B e i s p i e l e

### 5 Herstellungsbeispiele

#### 1-Benzyl-methylamino-4-aminobenzol (E 2)

##### 10 1. Stufe: N-Benzyl-N-methyl-p-nitroanilin

Eine Mischung aus 7,9 g 1-Chlor-4-nitrobenzol (0,05 Mol) und 12,1 g Benzylmethylamin (0,1 Mol) wurde 6 Stunden unter Rühren auf 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wurde das Reaktionsgemisch in verdünnter Salzsäure aufgenommen und der Nieder-  
15 schlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 8,2 g eines gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 66°C erhalten.

##### 20 2. Stufe: 1-Benzyl-methylamino-4-aminobenzol

Das Produkt der 1. Stufe wurde in ca. 200 ml Ethanol in Gegenwart von 0,5 g Palladium auf Aktivkohle (10 %ig) katalytisch hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde der Kataly-  
25 sator durch Filtration abgetrennt und das Filtrat zur Trockene eingengt. Es wurde ein hellbraunes Öl erhalten und durch Infrarotspektrum identifiziert:

IR-Spektrum (Film): 1615, 1520, 1470, 1450, 1430, 1415, 1335, 1310, 1260, 1180, 1150, 1125, 1050, 820.

30

#### 1-Benzylamino-2-chlor-4-aminobenzol-dihydrochlorid (E 3)

##### 1. Stufe: 1-Benzylamino-2-chlor-4-nitrobenzol

35 Eine Mischung aus 9,6 g 3,4-Dichlor-nitrobenzol (0,05 Mol) und 16g Benzylamin (0,15 Mol) wurde 30 Minuten auf 110°C und

...

anschließend 2 Stunden auf 150° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 10,8 g eines gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 95° C erhalten.

2. Stufe: 1-Benzylamino-2-chlor-4-aminobenzol-dihydrochlorid

2,6 g des Produktes der 1. Stufe wurden mit 11,3 g  $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Ethanol 40 Minuten zum Sieden unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 ml Eiswasser zugesetzt und unter Rühren ein pH-Wert von ca. 8 eingestellt. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 x mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Nach Einengen des Estraktes zur Trockene wurde der Rückstand mit ca. 5 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und erneut zur Trockene eingeengt. Es wurden 1,6 g des Produktes mit einem Schmelzpunkt von 184° C (unter Zersetzung) erhalten.

1-(2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzyl)-amino-4-aminobenzoldihydrochlorid (E 4)

1. Stufe: 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlor)-benzylamino-4-nitrobenzol

Eine Mischung aus 9,65 g 2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzylalkohol (0,05 Mol) und 6,9 g p-Nitroanilin (0,05 Mol) wurde 1 Stunde unter Rühren auf 160° C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in verdünnter Natronlauge (45 ml 10 %ige Natronlauge in 300 ml Wasser) aufgenommen. Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$ -Gas wurde das Produkt ausgefällt, dann abfiltriert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 8 g eines gelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 129 - 132° C erhalten.

2. Stufe: 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzyl)-amino-4-aminobenzoldihydrochlorid

10 g des Produktes der 1. Stufe wurden in 400 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Raney-Nickel katalytisch hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde der Katalysator durch  
5 Filtration abgetrennt und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach dem Einengen wurden 5 g des 1-(2-Hydroxy-3,5-dichlor)-benzylamino-4-aminobenzol-dihydrochlorid mit einem Schmelzpunkt ab 190°C (unter Zersetzung) erhalten.

10 1-(2-Hydroxybenzyl)-amino-2-methyl-4-aminobenzol-dihydrochlorid (E5)

1. Stufe: 1-(2-Hydroxybenzyl)-amino-2-methyl-4-nitrobenzol

15 Eine Mischung aus 12,4 g 2-Hydroxybenzylalkohol (0,1 Mol) und 15,2 g 2-Methyl-4-nitroanilin (0,1 Mol) wurde 2 Stunden unter Rühren auf 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in verdünnter Natronlauge (45 ml 10%ige Natronlauge in 300 ml Wasser) aufgenommen. Durch Einleiten von CO<sub>2</sub>-Gas  
20 wurde das Produkt ausgefällt, dann abfiltriert, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 6 g eines olivgelben Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 125 °C (unter Zersetzung) erhalten.

25 2. Stufe: 1-(2-Hydroxybenzyl)-amino-2-methyl-4-aminobenzol-dihydrochlorid

5 g des Produktes der 1. Stufe wurden in 400 ml Ethanol gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Raney-Nickel katalytisch hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde der Katalysator durch  
30 Filtration abgetrennt und das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Nach dem Einengen wurden 4,2 g des 1-(2-Hydroxybenzyl)-amino-2-methyl-4-aminobenzol-dihydrochlorid mit einem Schmelzpunkt von 210 °C (unter Zersetzung) erhalten.

35

. . .

### Anwendungsbispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haar-  
5 färbe-Cremeemulsion der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	Fettalkohol C <sub>12-18</sub>	10 g
	Fettalkohol C <sub>12-14</sub> + 2 EO-sulfat,	
10	Na-Salz, 28 %ig	25 g
	Wasser	60 g
	N-Benzyl-p-phenylendiaminderivat (E)	7,5 mMol
	2. Oxidationsfärbestoffvorprodukt (M)	7,5 mMol
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (Inhibitor)	1,0 g
15	konzentrierte Ammoniak-Lösung	bis pH = 9,5
	Wasser	ad 100 g

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt.  
Nach Zugabe der Oxidationsfärbemittelvorprodukte und des Inhi-  
20 bitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniak-Lösung der  
pH-Wert der Emulsion auf 9,5 eingestellt, dann wurde mit Wasser  
auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3%iger Wasser-  
25 stoffperoxidlösung als Oxidationsmittel durchgeführt. Hierzu  
wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung  
(3%ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisier-  
30 ten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten  
Menschenhaars aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27 ° C be-  
lassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar ge-  
spült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und an-  
schließend getrocknet.

35

Es wurden folgende N-Benzyl-p-phenylendiamine eingesetzt (Komponente E)

- 5 E 1 : 1-Benzylamino-4-aminobenzol
- E 2 : 1-Benzyl-methyl-amino-4-aminobenzol
- E 3 : 1-Benzylamino-2-chlor-4-aminobenzol-dihydrochlorid
- E 4 : 1-(2-Hydroxy-3.5-dichlorbenzyl)-amino-4-aminobenzol-dihydrochlorid
- 10 E 5 : 1-(2-Hydroxybenzyl)-amino-2-methyl-4-aminobenzol-dihydrochlorid

Als zweites Oxidationsfarbstoffvorprodukt (Komponente M) zur Modifikation der Haaranfärbung wurden folgende Verbindungen  
15 eingesetzt:

- M 1 : Naphthol-1
- M 2 : 1.5-Dihydroxynaphthalin
- M 3 : 2.7-Dihydroxynaphthalin
- 20 M 4 : Resorcin
- M 5 : 2-Methylresorcin
- M 6 : 4-Chlorresorcin
- M 7 : Diresorcylsulfoxid
- M 8 : m-Aminophenol
- 25 M 9 : 5-Amino-2-methylphenol
- M 10: 2.4-Dichlor-3-aminophenol
- M 11: 2.4-Diaminophenol
- M 12: 3.4-Methylendioxyphenol
- M 13: 3.4-Methylendioxyanilin
- 30 M 14: 2.4-Diaminophenoxyethanol
- M 15: 1.3-Bis-(2.4-diaminophenoxy)-propan
- M 16: 5-Chlor-2.3-pyridindiol
- M 17: 2-Amino-3-hydroxypyridin
- M 18: 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin
- 35 M 19: 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5
- M 20: 1-Phenyl-4-amino-pyrazolon-5

...

- M 21: p-Phenylendiamin  
M 22: 2.5-Diaminotoluol  
M 23: N-Methyl-p-phenylendiamin  
5 M 24: 1-(2-Hydroxypropyl)-amino-4-aminobenzol  
M 25: 1-Ethyl-1-(2-hydroxyethyl)-amino-4-aminobenzol  
M 26: 1.1-Bis-(2-hydroxyethyl)-amino-4-aminobenzol  
M 27: 2.5-Diaminoanisol  
M 28: p-Aminophenol  
10 M 29: 2.4.5.6-Tetraaminopyrimidin

Die mit den genannten Oxidationsfärbemittelvorprodukten erhaltenen Haaranfärbungen sind der Tabelle I zu entnehmen:

15

Tabelle I

Anwendungs- beispiel	Komponente E	Komponente M	erhaltener Farbton
20			
A 1	E 1	M 1	schwarzblau
A 2	E 1	M 2	schwarzblau
A 3	E 1	M 4	graubraun
A 4	E 1	M 5	dunkelrubin
25 A 5	E 1	M 7	dunkelrubin
A 6	E 1	M 8	aubergine
A 7	E 1	M 9	dunkelpurpur
A 8	E 1	M 11	graubraun
A 9	E 1	M 12	dunkelviolet
30 A 10	E 1	M 13	dunkelviolet
A 11	E 1	M 14	schwarzblau
A 12	E 1	M 15	schwarzblau
A 13	E 1	M 16	violettbraun
A 14	E 1	M 17	dunkelpurpur
35 A 15	E 1	M 18	schwarzblau
A 16	E 1	M 19	violettbraun

	A 17	E 1	M 20	violettbraun
5	A 18	E 2	M 1	schwarzblau
	A 19	E 2	M 4	dunkelviolet
	A 20	E 2	M 9	dunkelviolet
10	A 21	E 3	M 2	grauviolet
	A 22	E 3	M 6	hellbraun
	A 23	E 3	M 9	rotbraun
	A 24	E 3	M 15	violet
15	A 25	E 4	M 6	olivbraun
	A 26	E 4	M 8	rotbraun
	A 27	E 4	M 9	violettbraun
	A 28	E 4	M 10	dunkelviolet
	A 29	E 4	M 21	aubergine
	A 30	E 4	M 22	dunkelbraun
	A 31	E 4	M 25	braun
20	A 32	E 4	M 26	schokoladenbraun
	A 33	E 4	M 28	dunkelbraun
25	A 34	E 5	M 1	dunkelblau
	A 35	E 5	M 3	olivbraun
	A 36	E 5	M 4	teakholzfarbig
	A 37	E 5	M 9	dunkelpurpur
	A 38	E 5	M 10	blauviolet
	A 39	E 5	M 15	schwarzblau
	A 40	E 5	M 22	dunkelbraun
	A 41	E 5	M 23	dunkelviolet
	A 42	E 5	M 24	graubraun
	A 43	E 5	M 27	rußbraun
30	A 44	E 5	M 29	dunkelbraun
35				

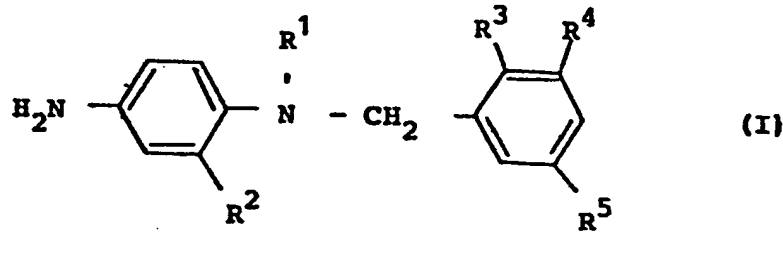
...

Patentansprüche

- 5  
1. Haarfärbemittel, enthaltend Oxidationshaarfärbstoffvorprodukte in einem kosmetischen Träger, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte N-Benzyl-p-phenylendiamin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel I

10

15



- 20 in der  $R^1$  Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen,  $R^2$  Wasserstoff, Chlor oder eine Alkylgruppe mit 1 - 4 C-Atomen,  $R^3$  Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe und  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder Chlor bedeuten, oder deren Salz und die in Oxidationsfärbemitteln üblichen Kuppler- und/oder Ent-
- 25 wicklersubstanzen enthalten sind.

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsfarbstoffvorprodukte Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten sind, in welchen die Substituenten die folgende
- 30 Bedeutung haben:

- 35
- |    |               |               |             |             |            |
|----|---------------|---------------|-------------|-------------|------------|
| a: | $R^1 = H,$    | $R^2 = H,$    | $R^3 = H,$  | $R^4 = H,$  | $R^5 = H$  |
| b: | $R^1 = CH_3,$ | $R^2 = H,$    | $R^3 = H,$  | $R^4 = H,$  | $R^5 = H$  |
| c: | $R^1 = H,$    | $R^2 = Cl,$   | $R^3 = H,$  | $R^4 = H,$  | $R^5 = H$  |
| d: | $R^1 = H,$    | $R^2 = H,$    | $R^3 = OH,$ | $R^4 = Cl,$ | $R^5 = Cl$ |
| e: | $R^1 = H,$    | $R^2 = CH_3,$ | $R^3 = OH,$ | $R^4 = H,$  | $R^5 = H$  |



3. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich direktziehende Haarfarbstoffe enthalten sind.

<sup>5</sup> 4. Haarfärbemittel nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß N-Benzyl-p-phenylendiamin oder dessen Derivate der allgemeinen Formel I in einer Menge von 0,05 - 10 Millimol pro 100 g enthalten sind.

10

15

20

25

30

35

. . .